

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**

|   |                              |  |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
|---|------------------------------|--|----|---------------|-----------------------------|----|---------------|------------------------------|----|--|--|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C23C 26/02, 8/36</b>   | <b>A1</b>                    | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29274</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. November 1995 (02.11.95) |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/01594<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. April 1995 (26.04.95)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br><table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">P 44 14 531.4</td> <td style="width: 30%;">26. April 1994 (26.04.94)</td> <td style="width: 40%;">DE</td> </tr> <tr> <td>P 44 36 163.7</td> <td>10. Oktober 1994 (10.10.94)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>P 44 44 297.1</td> <td>13. December 1994 (13.12.94)</td> <td>DE</td> </tr> </table><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> IGEN-WERT GMBH [DE/DE]; Rauchstrasse 5, D-81679 München (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> IGENBERGS, Eduard [DE/DE]; Hiltensperger Strasse 53, D-80796 München (DE). SPÖRER, Josef [DE/DE]; Hauptstrasse 12, D-84072 Reichertshausen (DE).<br><br><b>(74) Anwälte:</b> MANITZ, Gerhart usw.; Robert-Koch-Strasse 1, D-80538 München (DE). | P 44 14 531.4                | 26. April 1994 (26.04.94)  | DE | P 44 36 163.7 | 10. Oktober 1994 (10.10.94) | DE | P 44 44 297.1 | 13. December 1994 (13.12.94) | DE | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>                 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |  |
| P 44 14 531.4   | 26. April 1994 (26.04.94)    | DE   |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| P 44 36 163.7   | 10. Oktober 1994 (10.10.94)  | DE   |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| P 44 44 297.1   | 13. December 1994 (13.12.94) | DE   |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| <b>(54) Title:</b> PROCESS FOR INCORPORATING MATERIAL INTO THE SURFACE OF A SOLID BODY AND ALTERING IT, IN PARTICULAR THE SURFACE OF A MATERIAL   |                              |  |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR BEAUFSCHLAGUNG UND BEEINFLUSSUNG EINER FESTKÖRPEROBERFLÄCHE, INSBESONDERE EINER WERKSTOFFOBERFLÄCHE  |                              |  |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| <b>(57) Abstract</b><br><br>A process is disclosed for incorporating material into the surface of a solid body by means of a short-duration pulse of a mass of high energy and density. Additional treatment can be carried out to further improve the characteristics of the surface layers thus created.  |                              |  |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |
| <b>(57) Zusammenfassung</b><br><br>Es wird ein Verfahren zur Beaufschlagung einer Festkörperoberfläche mittels eines kurzzeitigen Impulses einer Masse hoher Energie und Dichte beschrieben, wobei zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften der erhaltenen Oberflächenschichten Zusatzbehandlungen möglich sind.   |                              |  |    |               |                             |    |               |                              |    |  |  |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

---

**VERFAHREN ZUR BEAUFSCHLAGUNG UND BEEINFLUSSUNG  
EINER FESTKÖRPEROBERFLÄCHE, INSBESONDERE  
EINER WERKSTOFFOBERFLÄCHE**

---

## 1. BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Eine kurzzeitig wirkende Strömung eines hochenergetischen Plasmas wird auf die zu beeinflussende Oberflächenschicht gerichtet. Dieser Plasmapulss muß hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Temperatur, Dichte und Geschwindigkeit so geartet sein, daß folgende Vorgänge erfolgen:

Die Oberflächenschicht wird aufgeschmolzen. In dieser aufschmelzenden bzw. aufgeschmolzenen Schicht herrscht kurzzeitig eine hohe Temperatur. Beim Auftreffen von Plasma auf diese aufgeschmolzene Oberflächenschicht entsteht kurzzeitig ein Gesamtdruck, der eine in dieses Material hineinlaufende Schockwelle erzeugt. Im Nachlauf dieser Stoßwelle werden Bestandteile des Plasmapulsses in diese Randschicht transportiert. Zugleich erfolgt eine Diffusion der das Plasma bildenden Gase in die Randschicht.

Die Dauer der Einwirkung des Plasmapulsses auf die zu behandelnde Oberflächenschicht, wie auch die dabei zugeführte Energie, sind so eingerichtet, daß zum einen die aufgeführten Vorgänge stattfinden können, daß aber zum anderen auch eine Kurzzeiterstarrung erfolgen kann.

Bei geeigneter Ausbildung und Zusammensetzung der zu behandelnden Oberflächenschicht kann, wenn die aufgeführten Voraussetzungen geeignet ausgewählt werden, eine Rascherstarrung eintreten. Dabei entstehen Nichtgleichgewichtsphasen und nanokristalline Strukturen.

Die Wirkdauer eines solchen Pulsses ist durch die gewünschte Schichtdicke, die die Wirkdauer und die gesamte zugeführte Energie bestimmt, sowie durch den gewünschten Endzustand nach der Behandlung bestimmt. Diese hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab, die mit zunehmender Wirkdauer und Energiezufuhr abnimmt. So ist für einen Endzustand eine bestimmte Kombination von Zusammensetzung und Wirkdauer sowie Temperatur und Dichte des Plasmapulsses einerseits und Zusammensetzung, Konfiguration und physikalisch-chemischer Ausgangszustand des Werkstoffs andererseits erforderlich.

Eine bestimmte, optimale Konfiguration der genannten Parameter ist stets Teil der hier beschriebenen Erfindung und ergibt sich zwangsläufig aus den hier aufgeführten Regeln.

Durch eine Stoßstromentladung eines elektrischen oder elektromagnetischen Ener-

giespeichers wie zum Beispiel einer Kondensatorbank wird in einem elektrothermischen Beschleuniger ein hochenergetisches, unter hohem Druck stehendes Plasma erzeugt. Der Plasmapulst trifft auf die Werkstoffoberfläche. Durch die Wechselwirkung zwischen Plasma und Werkstoff, also durch Energiezufuhr, wird eine oberflächennahe Schicht von ca. 25  $\mu\text{m}$  Dicke und mehr in den schmelzflüssigen Zustand übergeführt, durch mitgeführte Zusätze im Plasmapulst in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert und durch Energieabfuhr in das kalte Grundmaterial sofort wieder erstarrt. Die Beeinflussung der Oberfläche ist dabei abhängig vom Plasmapulst. Die Temperatur beträgt dabei  $10^4$  K, der kurzzeitige Druck 1 bis 5 kbar, die Dichte 0,1  $\text{kg/m}^3$ , die Geschwindigkeit ca. 3,5 km/s und die Einwirkdauer 10 bis 100  $\mu\text{s}$ . Die Wärmeabfuhr in das Grundmaterial bei Raumtemperatur erfolgt dabei mit etwa  $10^6$  K/s, die Leistungsdichte beträgt an der Wirkstelle bei einer Plasmapulstdauer von ca. 50  $\mu\text{s}$   $10^6$  bis  $10^7$   $\text{W/cm}^2$ .

Aus einer so schnellen Erstarrung ergeben sich Nichtgleichgewichtszustände. Die so modifizierte Randschicht enthält metastabile Phasen, wie die  $\epsilon$ -Phase oder Austenit (siehe Abbildungen aus 1. Zusatzanmeldung vom 3.3.94), und besitzt einen sehr feinkristallinen bzw. feinkörnigen Schichtaufbau im Nanometerbereich. Durch das zusammen mit der Rascherstarrung erfolgende Einlagern von Kohlenstoff wird in der Randschicht eine deutliche Steigerung der Mikrohärtة erreicht.

## 2. SPEZIELLE BEAUFSCHLAGUNGSFORMEN

Einbringung von Zusatzstoffen, insbesondere von Kohlenstoff muß so erfolgen, daß dieser Kohlenstoff in einen solchen Zustand auf der zu behandelnden Oberfläche auftritt, der für diese Behandlung besonders geeignet wird. Hierbei erweist es sich als vorteilhaft, die Verweildauer der Zusatzstoffe im Plasma während dessen Aufbringung möglichst so zu gestalten, daß der zunächst in Pulverform (Graphit) vorliegende Kohlenstoff in ein molekulares und/oder sogar atomares Gas umgewandelt wird. Die Oberflächenbeeinflussung soll möglichst gleich anschließend an den Aufheiz- und Beschleunigungsvorgang erfolgen. Durch eine Variation der in dem Beschleuniger zugeführten Energie kann die Zusammensetzung und die Struktur gezielt verändert werden. Sie ergibt sich, wie in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigt, durch eine Veränderung der zugeführten Energie. Im Vergleich zu Abb. 1 entsteht die in Abb. 2 sichtbare Struktur, die ein martensitisches Gefüge ist und nur etwa 50 % der Härte bei Abb. 1 aufweist.

Damit ergeben sich Variationen der Oberflächenmodifikation wie zum Beispiel die folgenden, schon ausgeführten Varianten:

1. unlegierter Baustahl St37 mit Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
2. austenitischer Chrom-Nickel Stahl X12CrNi18.8 mit Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
3. austenitischer Chrom-Nickel Stahl X12CrNi18.8 mit Chrom-Kohlenstoffzusatz im Plasmapuls
4. Einlegierung von Materialien, die in den bisher verwendeten Standardverfahren nicht einlegiert werden konnten, wie zum Beispiel Zirkonoxid
5. Einlegierung von Wolframkarbid

Bei allen Variationen war die Durchführung der Experimente im Hinblick auf den Versuchsablauf identisch.

Bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Oberflächenschicht von austenitischem Stahl und insbesondere von Chrom-Nickel-Stahl werden kristalline Strukturen im Nanometerbereich gebildet, innerhalb derer Chromkarbide und Eisenkarbide entstehen. In Abb. 3a ist eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme des unbehandelten Ausgangsmaterials gezeigt, in Abb. 3b eine TEM-Aufnahme der behandelten Randschicht als Chrom-Nickel-Stahl. Zwischen den aus dieser Aufnahme ersichtlichen Einzelstrukturen werden noch feinere Strukturen gefunden und mit einem Röntgendiffraktometer untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4 gezeigt, aus der Hinweise auf Chromkarbide und Eisenkarbide entnommen werden können.

Bei den Versuchen mit St37 wurde eine Randschicht von ca. 25 µm Dicke erreicht, die Mikrohärtigkeit in dieser Schicht auf rund 1200 HV<sub>0.01</sub> gesteigert. Diese Schichtproben wurden dann bei 570 K, 870 K und 1170 K im Ofen unter Luftatmosphäre jeweils 30 Minuten geglüht. Ein Abfallen der Schichtmikrohärtigkeit auf ca. 500 bis 1000 HV<sub>0.01</sub> konnte ab der Wärmebehandlung bei 870 K beobachtet werden. Nach Glühen bei 1170 K ist die Randschicht nicht mehr vorhanden, stattdessen tritt eine dicke Zunderschicht um den ganzen Werkstoff herum auf.

TEM Untersuchungen der nicht wärmebehandelten Schicht zeigen verschiedene Strukturen, wie Zellstrukturen, streifenartige Bereiche, Karbideinschlüsse und Gebiete ohne erkennbare Strukturen.

Bei den Versuchen nach X12CrNi18.8 mit Kohlenstoffzusatz wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt. Bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 25 µm wurde die Mikrohärtigkeit auf ca. 1600 HV<sub>0.01</sub> gesteigert. Auch hier ergeben sich nach der Wärmebehandlung bei 870 K niedrigere Mikrohärtigkeiten von ca. 850 bis 1500 HV<sub>0.01</sub>, und nach



Glühen bei 1170 K ein Verschwinden der Schicht und eine Verzunderung des Werkstückes.

Bei den Versuchen mit Plasmapulsen, die neben dem Kohlenstoff noch Chrom im Plasmapulver enthielten, konnte durch die Wärmebehandlung bei 1170 K eine Steigerung der Mikrohärtigkeit auf 750 HV<sub>0,01</sub>, sowie eine Homogenisierung der Schicht erreicht werden. Nach der Modifizierung der Randschicht liegen in der Schicht weiche und harte Bereiche vor, so daß sich Härten von 250 bis 1700 HV<sub>0,01</sub> ergaben. Nach dem Glühen bei 870 K waren die verschiedenen Schichtbereiche zwar aufgelöst, aber die Härte in der Schicht bewegte sich nur zwischen 250 und 400 HV<sub>0,01</sub>. Erst durch das Glühen bei 1170 K ergab sich eine homogene Schicht mit gesteigerter Härte, von rund 750 HV<sub>0,01</sub>.

Bei den Untersuchungen unter dem Elektronenmikroskop wurden häufig Bereiche mit Zellen und Streifen gefunden, aber auch strukturlose Bereiche. Nach der Wärmebehandlung bei 870 K wurden noch keine auffälligen Unterschiede festgestellt. Erst nach der Wärmebehandlung bei 1170 K kann ein Auflösen der Zellwände und ein Zusammenwachsen der Zellen erkannt werden.

Das unterschiedliche Verhalten der Schichthärte bei der Wärmebehandlung läßt sich dadurch erklären, daß in den ersten beiden Versuchsreihen in der Randschicht fast kein bzw. nur wenig Chrom enthalten war, wodurch sich eine Wärmebeständigkeit nur bis zu jeweils 870 K ergeben hat. Bei der 3. Versuchsreihe dagegen waren in der Randschicht durch die Zugabe von Chrom in den Plasmapulver Karbidbildner enthalten, die für die Steigerung der Härte nach dem Glühen bei den hohen Temperaturen verantwortlich waren.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren können zur Erweiterung der bekannten Möglichkeiten zur Randschichtmodifikation zwei Oberflächenbehandlungsformen (Einlegieren und Umschmelzen) in einem Arbeitsschritt durchgeführt werden.

Das gleichzeitig stattfindende Einlegieren der in der Plasmaströmung mitgeführten Zusatzstoffe erfolgt im wesentlichen durch 2 Prozesse:

- Diffusion von Plasmakomponenten
- Materialtransport (im Target) der durch den Plasmapulver induzierten Stoßwellen

Zur Abschätzung, inwieweit sich das in der Plasmaströmung mitgeführte Zusatzmaterial während der Schmelzphase der Randschicht im Werkstoff einlagern kann, werden die über die Stoßfront hinaus geltenden Erhaltungssätze von Rankine-Hu-

goniot verwendet. Mit der Stoßwellengeschwindigkeit für Eisen ( $U_P = 6 \text{ km/s}$ ) und der physikalischen Gesetzmäßigkeit des Impacts läßt sich die Materialgeschwindigkeit  $U_P$  im Target für die experimentell ermittelte Plasmageschwindigkeit von  $U_{P(\text{projektil})} = U_{PL} = 3,5 \text{ km/s}$ , bei Versuchen mit einer elektrothermischen Beschleunigungsanlage ergibt sich eine Ausbreitungsgeschwindigkeit des in der Plasmaströmung mitgeführten Kohlenstoffs in der Schmelzphase der Randschicht von etwa  $500 \text{ µm/s}$  bis  $1 \text{ m/s}$ .

Die Plasmaströmung bei diesem Verfahren dauert etwa  $50 \text{ µs}$  an. Daraus ergibt sich, daß sich vom Plasmastrahl mitbeschleunigte Zusatzstoffe durch die Nachlaufgeschwindigkeit der Stoßwellen in der gesamten, bis zu  $30 \text{ µm}$  tiefen Schmelzschicht einlagern können.

Im Gegensatz zu der sogenannten Schockhärtung kann hier eine Beeinflussung der Randschicht im geschmolzenen Zustand erfolgen.

### **3. AUSWAHL DER SUBSTRATMATERIALIEN UND ZUSATZSTOFFE FÜR DAS KURZZEITPLASMAPULSVERFAHREN**

Die wesentlichen Ziele der Erzeugung von neuartigen Oberflächenschichten von zunächst beliebigen Werkstoffen mittels der Plasmakurzzeitbehandlung sind:

1. Erhöhung der Korrosions- und Zunderbeständigkeit
2. Erhöhung der Verschleißfestigkeit
3. Erzeugung von Randschichten zur Wärmedämmung
4. Verbesserung der Gleiteigenschaften

Die Werkstoffe werden in den folgenden Gruppen zusammengefaßt:

#### **1. Eisenwerkstoffe**

- 1.1. Gußeisen
- 1.2. Stahl

#### **2. Kupferwerkstoffe**

- 2.1. Leitkupfer
- 2.2. Kupferlegierungen

#### **3. Hochtemperaturwerkstoffe**

- 3.1. hochschmelzende Metalle
- 3.2. hochschmelzende Legierungen

#### 4. Leichtmetalle und Leichtmetall-Legierungen

##### 4.1. Leichtmetalle

##### 4.2. Leichtmetall-Legierungen

#### 5. Keramik

#### 6. Gläser

#### 7. Sinterwerkstoffe

Die Zusatzstoffe, die während bzw. nach der Plasmabildung in den Beschleuniger eingebracht werden, gliedern sich in zwei Bereiche:

1. Zusatzstoffe, die zum Hauptbestandteil der Oberflächenschicht werden (Zugabe großer Mengen).
2. Zusatzstoffe, die mit der aufgeschmolzenen Randschicht des Werkstoffs vermischt werden (Zugabe kleiner Mengen).

#### **4. EINSCHMELZAUFTRAG VON ZUSATZMATERIAL**

Durch eine mehrfache Behandlung der gleichen Oberflächenschicht erreicht man einen Einschmelzauftrag von Zusatzmaterial. Aufgrund der erfindungsgemäßen Vorgehensweise findet bei jeder Plasmapulsbehandlung ein Aufschmelzen der zu behandelnden Oberflächenschicht statt. Die "Tiefe" dieses Aufschmelzvorganges kann über die Parameter des Plasmapulses variiert werden. In jedem Fall tritt ein Einschmelzvorgang ein, bei dem das im Plasmapuls mitgeführte Material zum Teil in die Oberflächenschicht eingeschmolzen wird. Bei hinreichend viel im Plasmapuls mitgeführtem Material wird zusätzlich Material mit dem gleichen Plasmapuls zugeführt, das nicht in die zu behandelnde Oberfläche eingeschmolzen wird. Damit kann eine Beschichtung durchgeführt werden, bei der die erzeugte Beschichtung mit der zu behandelnden Oberfläche verschmolzen ist. Hierbei werden auch bei der als Beschichtung betrachteten Schicht wie bei der modifizierten Schicht die gewünschten technischen Eigenschaften, wie Härte, Korrosionsfestigkeit usw. erzeugt.

Durch eine mehrfache Behandlung des gleichen Bereiches der Oberfläche kann mit diesem Verfahren eine kombinierte Oberflächenbehandlung und Beschichtung mit einer gewünschten Beschichtungsdicke erzeugt werden. Experimentell wurde bereits eine Dicke von 200 µm erreicht. Weiterhin kann das im Plasmapuls mitgeführte Material aus dem gleichen Material, wie die zu modifizierende Oberflächenschicht oder aber aus anderen Materialien bestehen. Zudem können bei einer mehrfachen Be-

handlung die Zusammensetzung des im Plasmapuls mitgeführten Materials, wie auch die den Plasmapuls bestimmenden Parameter von Puls zu Puls verändert werden, so daß besonders strukturierte Oberflächenbeschichtungen erzeugt werden.

Weiterhin kann man eine Aufhärtung der Randschicht von Nichteisenmetallen wie z.B. im System Cu/B oder Al/B erreichen.

Außerdem kann man bei der Verwendung von Stählen mit genügend hohem Kohlenstoffgehalt eine Umwandlungsverhalten unmittelbar unterhalb der nicht mehr aufgeschmolzenen Randschicht erzeugen, um auch hier gewünschte Eigenschaftsänderungen im Material einzustellen.

## 5. AUSGESTALTUNG DER BEEINFLUßTEN OBERFLÄCHENSCHICHT

Die zu beeinflussenden Oberflächen können eingeteilt werden in

1. Aussenflächen
2. Innenflächen

Diese können symmetrisch sein, wie zum Beispiel Kreis, Würfel, Kugel, Zylinder, auch können streifenförmige Oberflächen wie auch Schneiden, Spitzen behandelt werden. Schließlich sind beliebige Formen denkbar.

Die Plasmaerzeugung, Beaufschlagung mit Zusatzmaterial, sowie die Ausrichtung und Beschleunigung kann elektrothermisch oder elektromagnetisch sowie in einer beliebigen Kombination dieser Verfahren erfolgen.

Anordnung zur Behandlung zylindrischer Flächen von außen

Ein Laufring wird - wie dies in Abb. 5 schematisch gezeigt ist - durch zwei im Abstand  $d$  voneinander getrennt angebrachte Ringe mit dem Innenradius  $r_i$  und dem Außenradius  $r_a$  gebildet. An den oberen Laufring schließt sich nach außen ein Hochdruckring an und an diesen der Elektrodenring, der nur aus einem Teil besteht. Dies ist der Abb. 6 zu entnehmen. Wenn nötig, kann die Anordnung in zwei Halbringe getrennt werden, die vor der Behandlung zusammengesetzt werden.

Dies ist besonders für den Fall nötig, daß die zu behandelnde Fläche nicht in den Behandlungsring eingeführt werden kann, wie dies z.B. bei einer Kurbelwelle der Fall sein könnte.

Zylindrische Innenräume werden durch Plasmapulse behandelt, die radial nach außen gelenkt werden, wie es in Abb.7 dargestellt ist. Der von dem Plasmapulss durchströmte Querschnitt könnte möglichst konstant gehalten werden, um eine gleichmäßige Behandlung zu erzielen.

Die lineare Anordnung, wie sie in Abb. 8 gezeigt ist, ist zur Behandlung von "Streifen" vorgesehen. Ebenso wie bei der zylinderförmigen wie auch punktuellen (kreisförmigen) Anordnung können Behandlungsbereiche ohne Unterbrechung der Schicht durch sequentielle Behandlung aneinander angeschlossen werden.

Die in Abb.8 gezeigte Anordnung kann außerdem sowohl in Richtung der x-Achse wie auch der z-Achse (beides auch gleichzeitig) von der rein linearen Anordnung abweichen, also eine z-dimensionale "Schlangenlinie" bilden.

#### Beeinflussung von ringförmigen Oberflächenschichten

Ringförmige Oberflächenschichten, die in einer Ebene liegen oder auch geneigt sind, (z.B. Ventilsitze und/oder Auflageflächen an Ventilen), können mit einem einzigen Plasmapulss behandelt werden .

In Abb. 9 ist eine elektrothermische Anordnung zur Erzeugung von ringförmigen Plasmapulsen dargestellt. Der ringförmige Raum zwischen zwei konzentrischen Zylindern aus nicht leitendem Material wird auf der einen Seite durch eine der beiden Elektroden abgeschlossen. Auf der anderen Seite schließt sich ein Ringraum an, der durch zwei koaxiale Zylinder aus elektrisch leitfähigem Material gebildet wird. Diese stellen die zweite Elektrode dar. Das Plasma, mit oder ohne Zusatzstoffen, wird in dem Raum zwischen dem nicht leitenden Zylinder erzeugt und strömt dann durch den Ringraum zwischen dem leitfähigen Zylinder aus und trifft dann auf die zu beeinflussende Oberfläche.

In Abb. 10 ist eine Anordnung gezeigt, in der die gleiche Oberflächenbeeinflussung durch eine koaxiale Beschleuniger-Anordnung erreicht wird. Zwischen zwei koaxialen, leitfähigen Zylindern, die die beiden Elektroden bilden, ist z.T. ein ebenfalls koaxialer Zylinder aus einem elektrisch nicht leitfähigem Material angebracht. In den nicht durch diesen Isolator eingenommenen Raum zwischen den beiden koaxialen Elektroden wird das Material eingebracht, das bei Entladung der Kondensatorbatterie über diese beiden Elektroden das Plasma mit oder ohne Zusatzstoffe bildet. Dieses wird durch elektromagnetische Kräfte zum offenen Ende des ringförmigen Hohlraumes zwischen den beiden Elektroden hin beschleunigt und trifft dort auf die zu

behandelnde Oberfläche.

Eine ringförmige Beeinflussung einer Oberflächenschicht kann auch dadurch erreicht werden, daß der Bereich, der gemäß der Offenlegungsschrift DE 42 26 229 A 1 "Verfahren und Vorrichtung zur Impulsbeaufschlagung einer Festkörperoberfläche, insbesondere einer Werkstoffoberfläche" behandelt wird, zum Teil abgedeckt wird.

Das gleiche Verfahren kann auch bei konischer Ausbildung der zu behandelnden Fläche erfolgen. Ein schräges Auftreffen des Plasmapulses verbessert die Oberflächenqualität, verringert aber im allgemeinen die Tiefe der beeinflussten Schicht.

Beide Anordnungen nach Abbildung 9 und 10 können auch konvergent oder divergent ausgebildet werden, um eine Anpassung an den Winkel der zu behandelnden Oberfläche vorzunehmen. Weiterhin können in beiden Anordnungen koaxiale Hohlräume innerhalb der inneren Elektrode bzw. innerhalb der inneren Brennkammerwand angeordnet werden, durch die z.B. bei einer Behandlung der Unterseite und Ventilteller von Ventilen bei Automotoren die Ventilstößel gehoben werden können.

| Prozeßparameter                 | Schockhärtung            | Plasma-Puls-Härtung                                 |
|---------------------------------|--------------------------|---|
| Dauer [s]                       | $10^{-9} - 10^{-8}$      | $10^{-6} - 10^{-5}$                                 |
| Intensität [W/cm <sup>2</sup> ] | $10^9 - 10^{10}$         | $10^6 - 10^7$                                       |
| Temperatur [K]                  | ca. $10^4$               | ca. $10^4$  |
| Druck [kbar]                    | ca. 1                    | 1 - 5   |
| Geschwindigkeit [km/s]          | 1 - 100                  | ~ 20  |
| Richtung                        | senkrecht zur Oberfläche | senkrecht zur Oberfläche<br>mit $\sim \pm 45^\circ$ |

Tabelle 1: Vergleich der Prozeßparameter bei Schockhärtung und Plasmapulshärtung

| Korrosions-<br>beständigkeit   | Verschleiß-<br>festigkeit  | Wärme-<br>dämmung   | Verbesserung der<br>Gleiteigen-<br>schaften  |
|--|--|---|--|
| Al, Ti, Cu, Zn, Sn, Pb, Cr, Ta, Ni, Mo, Fe, W, W, P und deren Kombinationen;<br>TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , FeB, Fe <sub>2</sub> B, CrC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , NbC, TaC, WC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , MgO, CaO, SiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und deren Kombinationen;<br>Au, Pt, Rh;<br>SiN, TiN, CrN;<br>ZrC, HfO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaZrO <sub>3</sub> , BeO <sub>2</sub> und deren Kombinationen (geringe O <sub>2</sub> -Durchlässigkeit bei hohen Temperaturen); | Cr, Mo und deren Kombinationen;<br>SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr und deren Kombinationen;<br>Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W-Boride, Karbide, Nitride, Oxide, Silicide und deren Kombinationen | Keramische Schutzschichten wie Karbide, Boride, Silicide, Nitride, Oxide, Silikate; | Mo, Cu, Co, Ag, Au, In, Sn, Pb und deren Kombinationen;<br>Graphit;<br>NiC, BN <sub>(HEX)</sub> , PbO, CaF <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> B, MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> und deren Kombinationen |

Tabelle 2: Zusatzstoffe als Hauptbestandteil der Oberflächenschicht unabhängig vom Werkstoff

| Werkstoff                           | Korrosions-<br>beständigkeit  | Verschleiß-<br>festigkeit   | Wärme-<br>dämmung  | Verbesserung<br>der<br>Gleiteigen-<br>schaften |
|-------------------------------------|---|---|--|--|
| Gußeisen                            | Cu, Ni, Sn, Cr,<br>Al, Si und<br>deren Kombi-<br>nationen;                                    | C, Ni, Cr, W,<br>Mo, Si und Si-<br>Verbindungen,<br>Mg und Mg-<br>Verbindungen;   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> ,<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ,<br>MgO, CaO,<br>SiO <sub>2</sub> und deren<br>Kombinationen |  |
| Stahl                               | C, Si, Ni, Cr,<br>Zn, Al (Nitrier-<br>eignung), Cu,<br>Mo, S und<br>deren Kombi-<br>nationen; | C, Mn, Ni, Cr,<br>Si, B, NH <sub>3</sub> , Mo,<br>W, V, Nb, Ti<br>durch Bildung<br>von Sonder-<br>karbiden                                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> ,<br>Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ,<br>MgO, CaO,<br>SiO <sub>2</sub> und deren<br>Kombinationen |  |
| Leitkupfer                          | Be, Zn, B;  | Ag, Cd, Cr, Be;<br>Einlagerung<br>von Metall-<br>oxiden wie<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub><br>(Dispersions-<br>härtung) |  |  |
| Kupfer-<br>legierungen              | Al, Be, Sn, Ni<br>und deren<br>Kombinationen<br>;   | Ag, Cd, Cr, Zr,<br>Be, Mn, As, Si,<br>Al, Zn, Sn, Ni<br>und deren<br>Kombinationen;   |  | Pb, Sn   |
| hoch-<br>schmelzende<br>Metalle     | ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;   | Ti, Fe, Ni und<br>deren Kombi-<br>nationen; bei W<br>und Mo: K, Si<br>und Al-Verbin-<br>dungen;   | ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;  |  |
| hoch-<br>schmelzende<br>Legierungen | Cr;   | C, Zr, Hf, Ti, Re<br>und deren<br>Kombinationen;  | MgO, ZrO <sub>2</sub> ,<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und<br>deren Kombi-<br>nationen;  |  |
| Leichtmetalle                       | N, Cu, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>AlN, B;  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO;   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;   |  |



|                          |  |   |  |  |
|--------------------------|--|---|--|--|
| Leichtmetall-Legierungen | Mg, Mn, Ti, Be, B und deren Kombinationen;<br>;      | Cu, Si, Mn, Mg, Ni und deren Kombinationen; |  |  |
| Keramik                  | Al, Mg, Ti - Nitride;                                | Metalle zur Bildung von Cermets;            |  |  |
| Gläser                   | Karbide, Oxide, Boride, Silicide, Nitride, Silicate; |   | Karbide, Oxide, Boride, Silicide, Nitride, Silicate; |  |

Tabelle 3: Zusatzstoffe, die mit der aufgeschmolzenen Randschicht des Werkstoffs vermengt werden.

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Beaufschlagung und Beeinflussung einer Festkörperoberfläche, insbesondere einer Werkstoffoberfläche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß die Beaufschlagung mit einem kurzzeitigen Impuls einer Masse hoher Energie und Dichte erfolgt, bei dem die in einem Energiespeicher gespeicherte Energie in einen Energiewandler geleitet und dort auf einen in Richtung der Festkörperoberfläche zu beschleunigenden Energieträger in Gas-, Flüssigkeits- oder Feststoffform oder eines Gemisches dieser Stoffe derart übertragen wird, daß der auf die Festkörperoberfläche auftreffende Impuls mit der Randschicht des Festkörpers in Wechselwirkung tritt und in einer dünnen Randschicht Veränderungen im Gefüge und / oder in der Struktur und / oder in der Zusammensetzung bewirkt, und daß nach dieser Beeinflussung der Werkstoffoberfläche eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, während derer der behandelte Werkstoff über eine vorgebbare Zeitspanne einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß der behandelte Werkstoff während einer Zeitspanne von eins bis fünf Stunden, insbesondere während einer Zeitspanne von zwei bis drei Stunden einer Temperatur im Bereich von 400°K und 1500°K bzw. zwischen 400°K und 1500°K, insbesondere einer Temperatur im Bereich von etwa 570°K und 1270°K bzw. zwischen 570°K und 1270°K ausgesetzt wird, wobei vor dieser Temperaturbehandlung die plasmadynamischen Parameter des Plasmapulses und auch die Zusammensetzung und Menge der im jeweiligen Plasmapuls enthaltenen sowie von diesem mitgeführten Stoffe vorgebbar sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß als zu beeinflussende Werkstoffe austenitische Stähle, zum Beispiel X12CrNi 18 8, verwendet werden und wobei zur Steigerung der Härte der behandelten Schicht bei hinreichend großer Beigabe von Chrom Karbidbildner in der Oberfläche erzeugt werden, die eine hohe Härte bis zu einer Temperatur von 1170°K gewährleisten.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß die jeweils gewünschten Eigenschaften wie Härte, Korrosionsbeständigkeit, Wärmedämmung und / oder Gleiteigenschaften durch Vorgabe und Kombinationen von Plasmapulspulparametern, Zusammensetzung des Plasmapulses sowie der Zusatzmaterialien und Werkstoffe erreicht werden (siehe Tabelle 2).
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß Materialien wie beispielsweise Zirkonoxid oder Wolframkarbid in Stahl einlegiert werden oder Nichteisenwerkstoffe wie beispielsweise Kupferoberflächenschichten mit einer Härte von circa 800 HV<sub>0.01</sub> durch Zufügung von Bor zum Plasmapulspuls erzeugt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß aufgrund der extremen Prozeßbedingungen (siehe Tabelle 1) an der Werkstoffoberfläche Nichtgleichgewichtszustände geschaffen werden, die ein Einlegieren nicht legierbarer Bestandteile ermöglichen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß durch Kombination der Plasmapulspulparameter sowie der Zusammensetzung des Plasmapulses sowie durch die Wahl der Zusatzmaterialien ein Einschmelzauftrag gebildet

wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß durch eine Mehrfachbehandlung des gleichen Bereichs eine Oberflächenbehandlung und Beschichtung erzeugt wird, wobei bei jeder Behandlung eine Einschmelzung und Einlegierung erfolgt und die Parameter sowie die Zusammensetzung des Plasmapulses wie auch der Zusatzstoffe von Plasmapulss zu Plasmapulss abänderbar sind, um eine Strukturierung der Schicht zu erreichen, wobei das Material des Plasmapulsses wie auch der Zusatzstoffe dabei auch durch Erosion und / oder Ablation der Bauteile des Erzeugers des Plasmapulsses bestehen kann.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß die zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Plasmabeschleuniger in Abhängigkeit von der Geometrie der vorgegebenen Werkstoffoberfläche gestaltet und / oder ausgerüstet sind, um eine effektive Behandlung der jeweiligen Oberfläche zu gewährleisten, wobei zylindrische Flächen von außen mit Vorrichtungen gemäß den Abbildungen 5 und 6, zylindrische Flächen von innen mit einer Anordnung gemäß Abbildung 10 behandelt werden, wobei der elektrothermisch oder plasmadynamisch erzeugte Plasmapulss radial nach außen umgelenkt und der neue plasmadurchströmte Querschnitt möglichst konstant gehalten wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet ,  
daß lineare Anordnungen mit einer Vorrichtung nach Abbildung 8, kreisförmige Geometrien mit Anordnungen nach den Abbildungen 9 und 10 behandelt werden und auch eine Behandlung mit Kombinationen der beschriebenen Anordnungen ermöglicht wird.

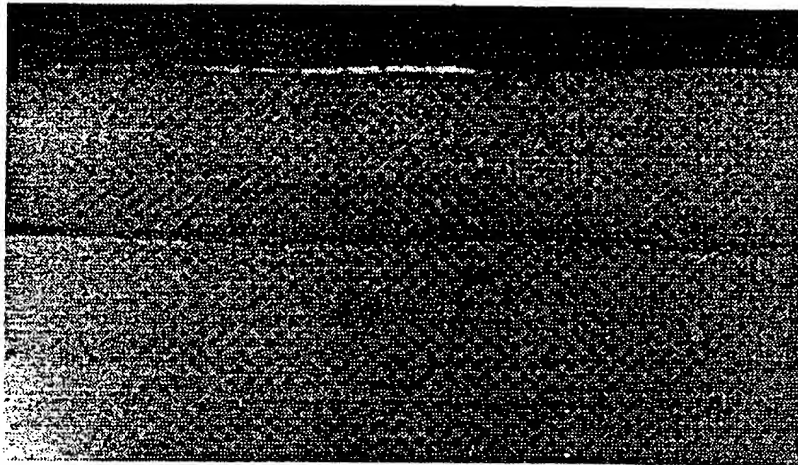


Abb. 1: Gefüge der Randschicht von behandeltem Armco-Fe mit 1% C-Anteil

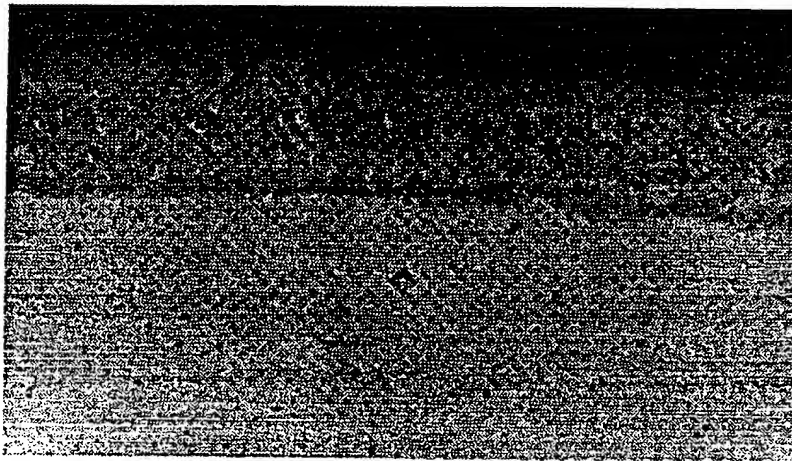


Abb. 2: Gefüge der Randschicht von behandeltem Armco-Fe mit 0,5% C-Anteil



Abb. 3: a) TEM-Aufnahme des unbehandelten Ausgangsmaterials  
b) TEM-Aufnahme der behandeltem Randschicht von Chrom-Nickel-Stahl

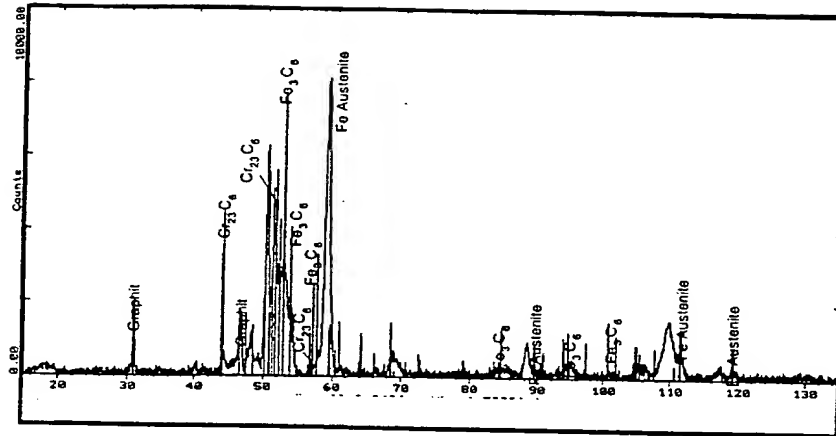


Abb. 4: Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung

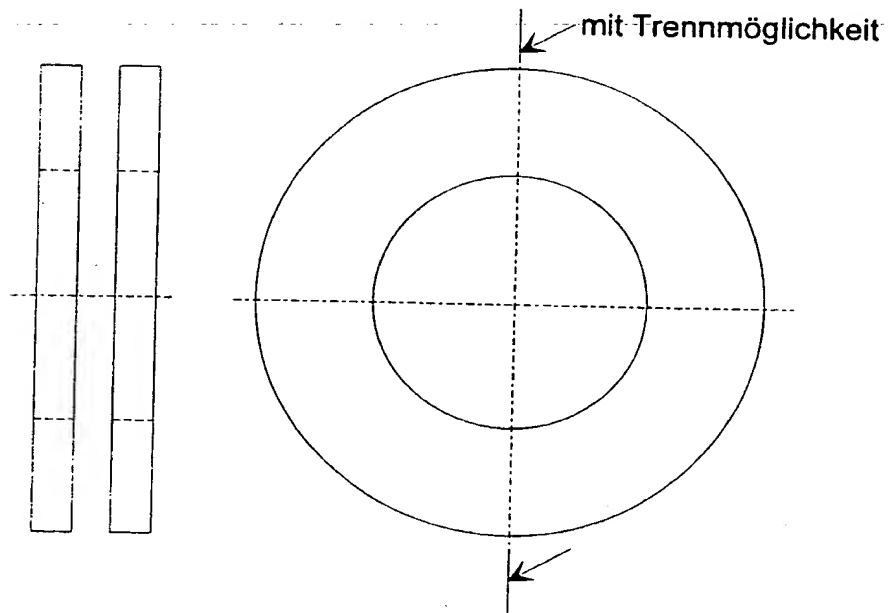


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Lauf rings zur Behandlung zylindrischer Flächen

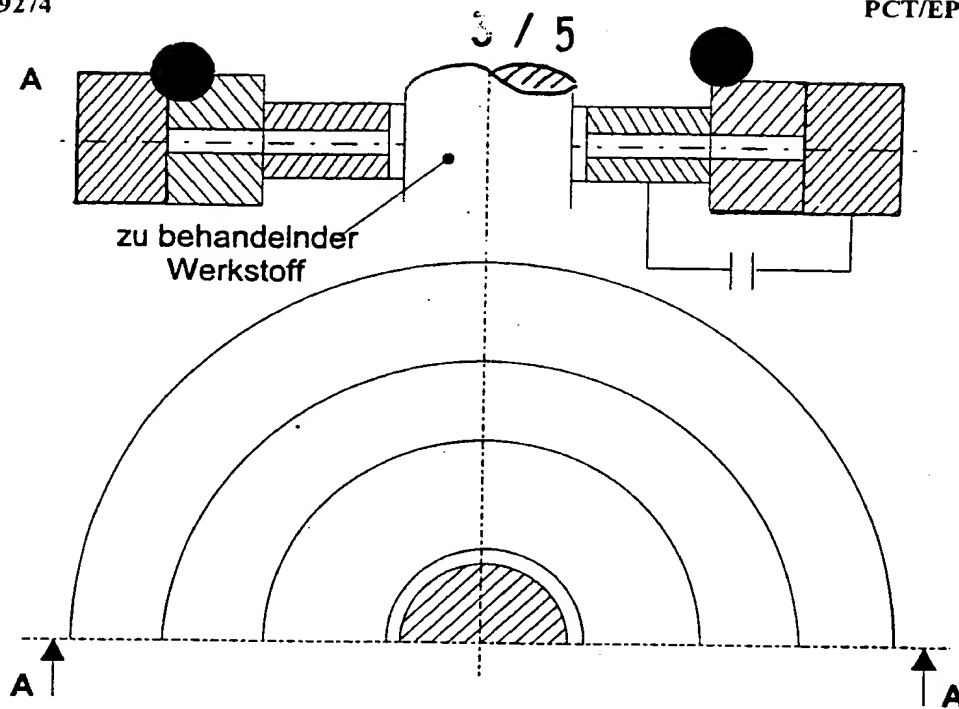


Abb. 6: Anordnung zur Behandlung zylindrischer Flächen

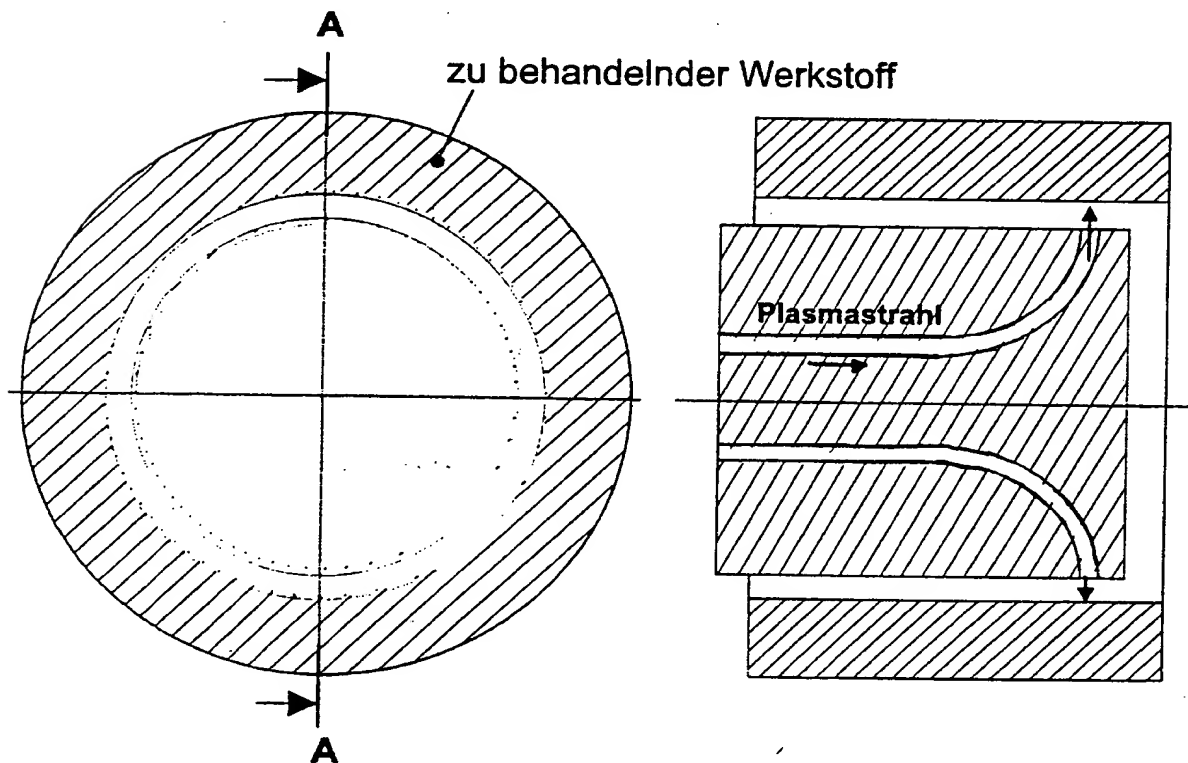


Abb. 7: Anordnung zur Behandlung zylindrischer Oberflächen von innen

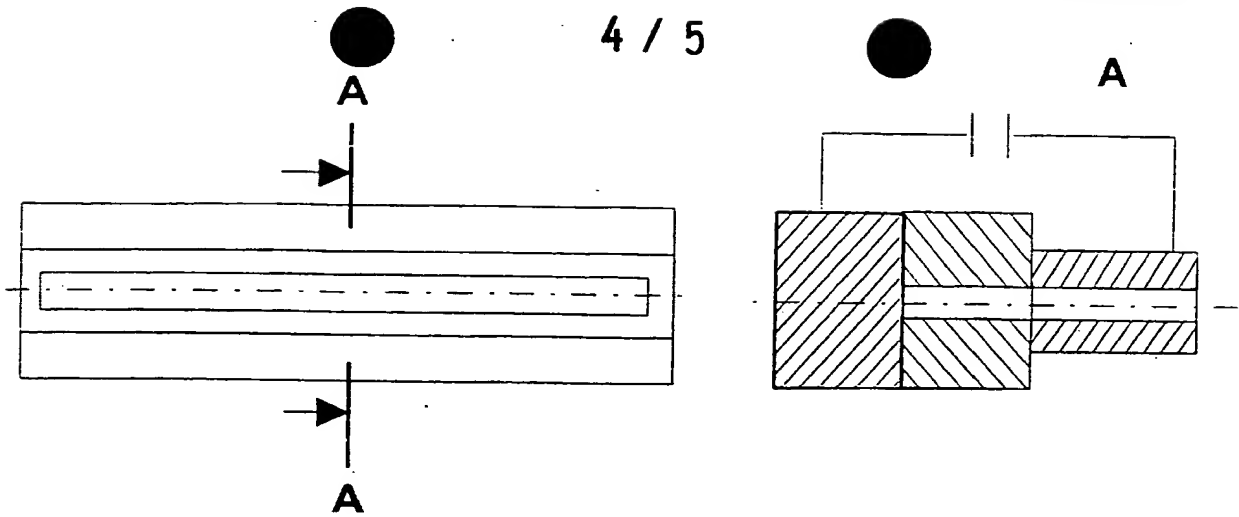


Abb.8: Lineare Anordnung

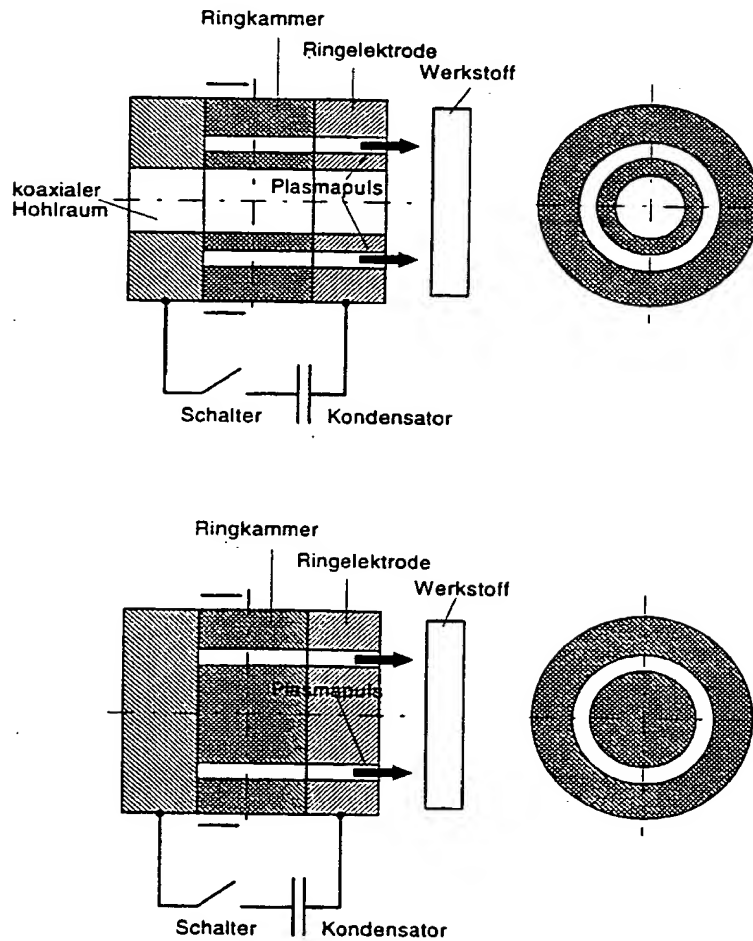


Abb.9: Elektrothermisches Gerät



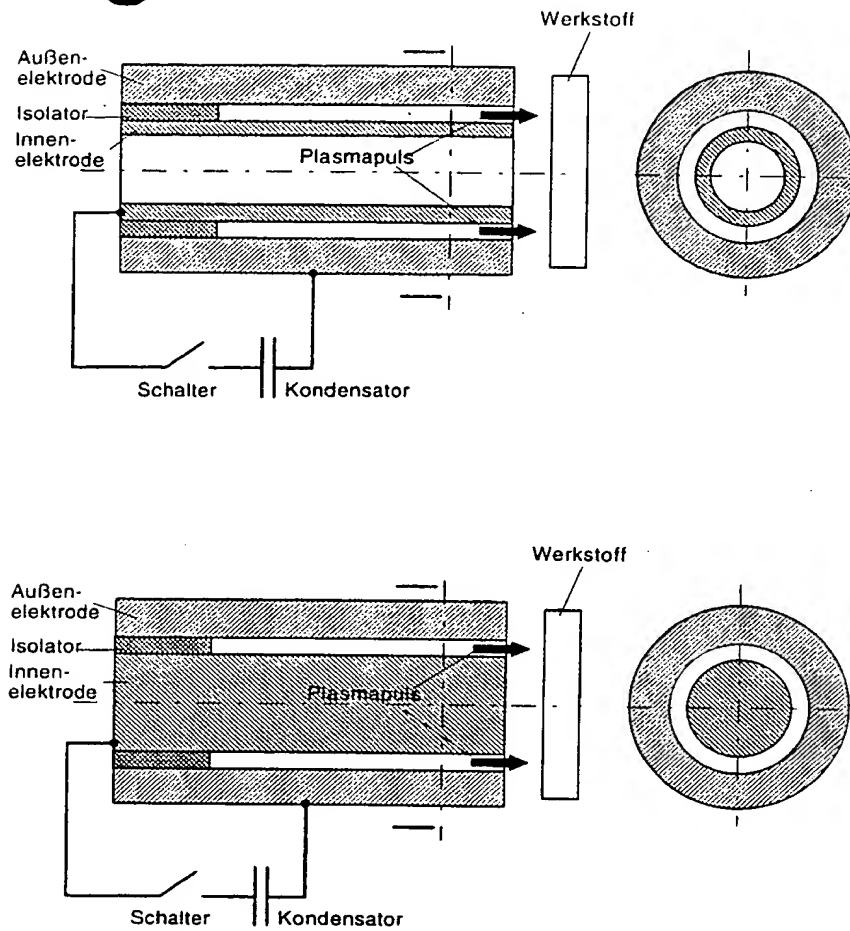


Abb.10: Koaxialer Beschleuniger

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 95/01594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C23C26/02 C23C8/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP,A,0 438 971 (GEBRUDER SULZER) 31 July 1991<br>see claims 1,7-10<br>---   | 1,7                   |
| X          | EP,A,0 246 828 (DAIDO TOKUSHUKO) 25 November 1987<br>see page 11, line 16 - line 23; claims 1-21; figures 1-6<br>---                                  | 1,7                   |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 11 no. 18 (C-398) ,17 January 1987<br>& JP,A,61 194166 (HONDA MOTOR) 28 August 1986,<br>see abstract<br>---<br>-/-- | 1,7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1995

Date of mailing of the international search report

08 . 09 . 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 95/01594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | GB,A,2 177 040 (HONDA GIKEN) 14. January 1987<br>see page 3, line 1 - page 4, line 123;<br>claims 1-19; figures 1-19<br>---                        | 1,3-10                |
| A        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 18 no. 68 (C-1161), 4 February 1994<br>& JP,A,05 279836 (DAIDO STEEL) 26<br>October 1993,<br>see abstract<br>--- | 1                     |
| A        | EP,A,0 352 220 (GEBRUDER SULZER) 24<br>January 1990<br>see claims 1,5,7; figure 1<br>---   | 1,7                   |
| A        | US,A,4 878 953 (GILBERT A. SALTZMAN) 7<br>November 1989<br>see claims 1-12; figure 1<br>---  | 1,4,7                 |
| A        | DE,A,24 35 446 (HOLLINGSWORTH) 16 June<br>1976<br>see claims 1,4,5; figures 1-6<br>---   | 1                     |
| A        | WO,A,93 23587 (IGENWERT) 25 November 1993<br>cited in the application<br>see claims 1-34; figures 1-8<br>---                                       | 1                     |
| A        | EP,A,0 260 706 (YOSHIDA KOGYO) 23 March<br>1988<br>see claim 3; figure 1<br>---  | 1,4,7                 |
| A        | DE,A,42 38 993 (LEYBOLD DURFERRIT) 1 July<br>1993<br>see claims 1-7<br>---   | 4                     |
| A        | WO,A,91 05072 (THE UNIVERSITY OF<br>BIRMINGHAM) 18 April 1991<br>see claims 1-10<br>---  | 1,7,8                 |
| A        | US,A,4 864 094 (GILBERT A. SALTZMAN) 5<br>September 1989<br>see column 3, line 30 - line 57; claim 1;<br>figure 2<br>-----                         | 1,7,8                 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 95/01594

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-438971                               | 31-07-91            | DE-D- 59005683             | 16-06-94            |
|   |                     | ES-T- 2053163              | 16-07-94            |
|   |                     | JP-A- 4214879              | 05-08-92            |
|   |                     | US-A- 5230755              | 27-07-93            |
| EP-A-246828                               | 25-11-87            | JP-A- 62270763             | 25-11-87            |
|   |                     | JP-A- 62270277             | 24-11-87            |
|   |                     | DE-A- 3773258              | 31-10-91            |
|   |                     | US-A- 4902359              | 20-02-90            |
| GB-A-2177040                              | 14-01-87            | JP-C- 1718613              | 14-12-92            |
|   |                     | JP-B- 3075611              | 02-12-91            |
|   |                     | JP-A- 62013521             | 22-01-87            |
|   |                     | CA-A- 1254082              | 16-05-89            |
|   |                     | DE-A- 3623047              | 22-01-87            |
|   |                     | US-A- 4772340              | 20-09-88            |
| EP-A-352220                               | 24-01-90            | CH-A- 675260               | 14-09-90            |
|   |                     | JP-A- 2047279              | 16-02-90            |
|   |                     | US-A- 5143557              | 01-09-92            |
| US-A-4878953                              | 07-11-89            | NONE                       |                     |
| DE-A-2435446                              | 16-06-76            | NONE                       |                     |
| WO-A-9323587                              | 25-11-93            | DE-A- 4226229              | 10-02-94            |
|   |                     | EP-A- 0596092              | 11-05-94            |
|   |                     | JP-T- 6511518              | 22-12-94            |
| EP-A-260706                               | 23-03-88            | JP-B- 6084548              | 26-10-94            |
|   |                     | JP-A- 63076885             | 07-04-88            |
|   |                     | DE-A- 3781228              | 24-09-92            |
|   |                     | US-A- 4834806              | 30-05-89            |
| DE-A-4238993                              | 01-07-93            | EP-A- 0552460              | 28-07-93            |
|   |                     | JP-A- 6057404              | 01-03-94            |
|   |                     | US-A- 5383980              | 24-01-95            |
| WO-A-9105072                              | 18-04-91            | EP-A- 0494977              | 22-07-92            |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
EP 95/01594

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4864094                              | 05-09-89            | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |                     |                            |                     |
|   |                     |                            |                     |

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen:  
PC 95/01594A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C23C26/02 C23C8/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | EP,A,0 438 971 (GEBRUDER SULZER) 31.Juli 1991<br>siehe Ansprüche 1,7-10<br>---  | 1,7                |
| X          | EP,A,0 246 828 (DAIDO TOKUSHUKO) 25.November 1987<br>siehe Seite 11, Zeile 16 - Zeile 23;<br>Ansprüche 1-21; Abbildungen 1-6<br>---                           | 1,7                |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 11 no. 18 (C-398), 17.Januar 1987<br>& JP,A,61 194166 (HONDA MOTOR) 28.August 1986,<br>siehe Zusammenfassung<br>---<br>-/-- | 1,7                |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.August 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.09.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | GB,A,2 177 040 (HONDA GIKEN) 14.Januar 1987<br>siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 123; Ansprüche 1-19; Abbildungen 1-19<br>---                        | 1,3-10             |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 18 no. 68 (C-1161), 4.Februar 1994<br>& JP,A,05 279836 (DAIDO STEEL)<br>26.Oktober 1993,<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1                  |
| A          | EP,A,0 352 220 (GEBRUDER SULZER) 24.Januar 1990<br>siehe Ansprüche 1,5,7; Abbildung 1<br>---   | 1,7                |
| A          | US,A,4 878 953 (GILBERT A. SALTZMAN)<br>7.November 1989<br>siehe Ansprüche 1-12; Abbildung 1<br>---  | 1,4,7              |
| A          | DE,A,24 35 446 (HOLLINGSWORTH) 16.Juni 1976<br>siehe Ansprüche 1,4,5; Abbildungen 1-6<br>---   | 1                  |
| A          | WO,A,93 23587 (IGENWERT) 25.November 1993<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1-34; Abbildungen 1-8<br>---                                      | 1                  |
| A          | EP,A,0 260 706 (YOSHIDA KOGYO) 23.März 1988<br>siehe Anspruch 3; Abbildung 1<br>---  | 1,4,7              |
| A          | DE,A,42 38 993 (LEYBOLD DURFERRIT) 1.Juli 1993<br>siehe Ansprüche 1-7<br>---   | 4                  |
| A          | WO,A,91 05072 (THE UNIVERSITY OF BIRMINGHAM) 18.April 1991<br>siehe Ansprüche 1-10<br>---  | 1,7,8              |
| A          | US,A,4 864 094 (GILBERT A. SALTZMAN)<br>5.September 1989<br>siehe Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 57;<br>Anspruch 1; Abbildung 2<br>-----                       | 1,7,8              |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 95/01594

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-438971  | 31-07-91                      | DE-D- 59005683                    | 16-06-94                      |
|  |                               | ES-T- 2053163                     | 16-07-94                      |
|  |                               | JP-A- 4214879                     | 05-08-92                      |
|  |                               | US-A- 5230755                     | 27-07-93                      |
| EP-A-246828  | 25-11-87                      | JP-A- 62270763                    | 25-11-87                      |
|  |                               | JP-A- 62270277                    | 24-11-87                      |
|  |                               | DE-A- 3773258                     | 31-10-91                      |
|  |                               | US-A- 4902359                     | 20-02-90                      |
| GB-A-2177040                                       | 14-01-87                      | JP-C- 1718613                     | 14-12-92                      |
|  |                               | JP-B- 3075611                     | 02-12-91                      |
|  |                               | JP-A- 62013521                    | 22-01-87                      |
|  |                               | CA-A- 1254082                     | 16-05-89                      |
|  |                               | DE-A- 3623047                     | 22-01-87                      |
|  |                               | US-A- 4772340                     | 20-09-88                      |
| EP-A-352220  | 24-01-90                      | CH-A- 675260                      | 14-09-90                      |
|  |                               | JP-A- 2047279                     | 16-02-90                      |
|  |                               | US-A- 5143557                     | 01-09-92                      |
| US-A-4878953                                       | 07-11-89                      | KEINE                             |                               |
| DE-A-2435446                                       | 16-06-76                      | KEINE                             |                               |
| WO-A-9323587                                       | 25-11-93                      | DE-A- 4226229                     | 10-02-94                      |
|  |                               | EP-A- 0596092                     | 11-05-94                      |
|  |                               | JP-T- 6511518                     | 22-12-94                      |
| EP-A-260706  | 23-03-88                      | JP-B- 6084548                     | 26-10-94                      |
|  |                               | JP-A- 63076885                    | 07-04-88                      |
|  |                               | DE-A- 3781228                     | 24-09-92                      |
|  |                               | US-A- 4834806                     | 30-05-89                      |
| DE-A-4238993                                       | 01-07-93                      | EP-A- 0552460                     | 28-07-93                      |
|  |                               | JP-A- 6057404                     | 01-03-94                      |
|  |                               | US-A- 5383980                     | 24-01-95                      |
| WO-A-9105072                                       | 18-04-91                      | EP-A- 0494977                     | 22-07-92                      |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 95/01594

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentedokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der  
Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

US-A-4864094

05-09-89

KEINE

**This Page Blank (uspto)**